

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-179331

(43)Date of publication of application : 11.07.1997

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 15/08

(21)Application number : 07-339108

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 26.12.1995

(72)Inventor : YAMAZAKI HIROSHI

HIROSE HISAHIRO

HAYASHI KENJI

NISHIMORI YOSHIKI

KIKUCHI TOMOE

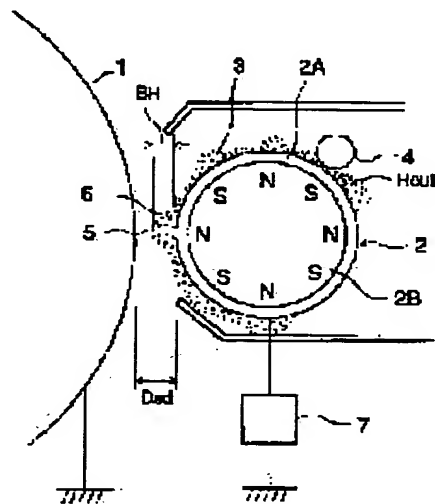
KAMIYAMA MIKIO

## (54) ELECTROSTATIC CHARGE LATENT IMAGE DEVELOPING TONER DEVELOPER AND IMAGE FORMING METHOD

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To reduce the generation of weakly electrified and overelectrified toner and to obtain stable electrifying performance, even if the size of a grain is made smaller by specifying a shape factor and its standard deviation.

**SOLUTION:** Electrostatic charge latent image developing toner having the shape factor in the range of 1.01-1.50 and the standard deviation of  $\leq 0.1$  in the shape factor is used. A two-component developer incorporating the toner is carried on a developer carrier 2 having a magnet 2B inside by magnetic force, to be carried to a developing region 5 by the movement of a developing sleeve 2A. At the time of carrying, the thickness of a developer layer 6 is regulated so that it is never brought into contact with a photoreceptor 1 in the developing region 5, by a developer layer regulating member 4. At this time, the maximum gap (Dsd) of the developing region 5 is made larger than the thickness of the developer layer 6 carried to the region 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-179331

(43) 公開日 平成9年(1997)7月11日

(51) IntCl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08			G 0 3 G 9/08	
15/08	5 0 7		15/08	5 0 7 L

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-339108

(22) 出願日 平成7年(1995)12月26日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 山崎 弘

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 廣瀬 尚弘

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 林 健司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内

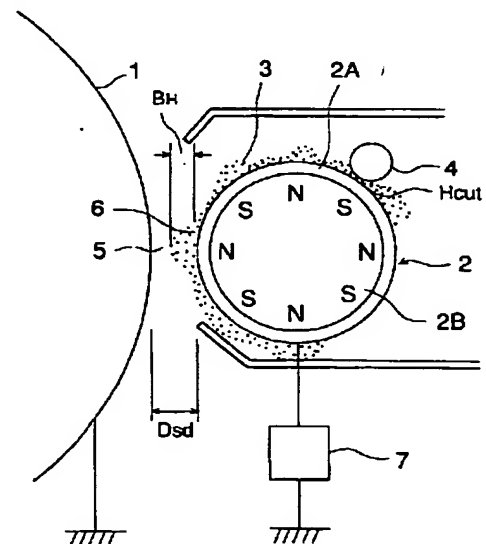
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷潜像現像用トナー、現像剤及び画像形成方法

## (57) 【要約】

【課題】 小粒径化した場合でも弱帯電のトナーの発生が少なく、かつ帯電過多となるトナーの発生が少なく、安定した帯電性能を有する静電荷潜像現像用トナーを提供する。又、長期に亘って使用してもカブリの発生のない、静電荷潜像現像用トナー及び現像剤を提供する。更に本発明により、上記トナー及び現像剤を好適に使用することのできる画像形成方法を提供する。

【解決手段】 形状係数が1.01～1.50の範囲であり、さらにその標準偏差が0.1以下であることを特徴とする静電荷潜像現像用トナー、そのトナーを用いた現像剤及び画像形成方法。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 形状係数が 1.01～1.50 の範囲であり、かつその標準偏差が 0.1 以下であることを特徴とする静電荷潜像現像用トナー。

【請求項 2】 前記トナーの体積平均粒径が 2～8  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 1 記載の静電荷潜像現像用トナー。

【請求項 3】 前記トナーの BET 値比表面積が 5  $\text{m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の静電荷潜像現像用トナー。

【請求項 4】 キャリアとトナーとを有する静電荷潜像現像剤において、該トナーの形状係数が 1.01～1.50 の範囲であり、かつその標準偏差が 0.1 以下であることを特徴とする静電荷潜像現像剤。

【請求項 5】 前記トナーの体積平均粒径が 2～8  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 4 記載の静電荷潜像現像剤。

【請求項 6】 前記トナーの BET 値比表面積が 5  $\text{m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の静電荷潜像現像剤。

【請求項 7】 感光体上に形成された静電荷潜像を顕像化しトナー像とする画像形成方法において、該トナーの形状係数が 1.01～1.50 の範囲であり、かつその標準偏差が 0.1 以下であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項 8】 前記トナーの体積平均粒径が 2～8  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする請求項 7 記載の画像形成方法。

【請求項 9】 前記トナーの BET 値比表面積が 5  $\text{m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする請求項 7 又は 8 記載の画像形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、複写機、プリンタ等として用いられる画像形成装置に適用される静電荷潜像現像用トナー、現像剤及び画像形成方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、電子写真現像方式は種々の分野で利用されている。例えば複写機のみならず、コンピュータの出力端末であるプリンタや、カラー複写機、カラープリンタ等の分野でも盛んに利用されるようになった。これら広い範囲での利用が進むにつれ、画像の品質に対する要求が高くなっている。この動向をうけて、トナー自体に対する要求としては、小粒径でありながら帯電性能の良いものが望まれるなど、種々の要求がなされている。

【0003】 トナーを小粒径化したりして画質向上させるための技術の提案は種々あり、その他にも画質向上策の開示は列挙にいとまがない。しかし、いわゆる小粒径化したトナーでは、トナー自体が小さいために相対的に

2

表面積が大きくなるため、単位表面積当たりの搅拌効果等は減少して、摩擦帯電性が低下する問題がある。この結果、弱帯電トナーの発生が起り、長期に亘る使用に於いては、画像にカブリ等が発生する問題やトナー自体が現像器から飛散する問題を有していた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明の目的は、小粒径化した場合でも弱帯電のトナー発生が少なく、かつ帯電過多となるトナーの発生が少なく、安定した帯電性能を有する静電荷潜像現像用トナーを提供することにある。

【0005】 更に本発明の目的は、長期に亘って使用してもカブリの発生のない、静電荷潜像現像用トナー及び現像剤を提供することにある。

【0006】 更に本発明の他の目的は、上記トナー及び現像剤を好適に使用することのできる画像形成方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明の目的は、下記構成の何れかを採ることによって達成される。

【0008】 (1) 形状係数が 1.01～1.50 の範囲であり、かつその標準偏差が 0.1 以下であることを特徴とする静電荷潜像現像用トナー。

【0009】 (2) 前記トナーの体積平均粒径が 2～8  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする (1) 記載の静電荷潜像現像用トナー。

【0010】 (3) 前記トナーの BET 値比表面積が 5  $\text{m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする (1) 又は (2) 記載の静電荷潜像現像用トナー。

【0011】 (4) キャリアとトナーとを有する静電荷潜像現像剤において、該トナーの形状係数が 1.01～1.50 の範囲であり、かつその標準偏差が 0.1 以下であることを特徴とする静電荷潜像現像剤。

【0012】 (5) 前記トナーの体積平均粒径が 2～8  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする (4) 記載の静電荷潜像現像剤。

【0013】 (6) 前記トナーの BET 値比表面積が 5  $\text{m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする (4) 又は (5) 記載の静電荷潜像現像剤。

【0014】 (7) 感光体上に形成された静電荷潜像を顕像化しトナー像とする画像形成方法において、該トナーの形状係数が 1.01～1.50 の範囲であり、かつその標準偏差が 0.1 以下であることを特徴とする画像形成方法。

【0015】 (8) 前記トナーの体積平均粒径が 2～8  $\mu\text{m}$  であることを特徴とする (7) 記載の画像形成方法。

【0016】 (9) 前記トナーの BET 値比表面積が 5  $\text{m}^2/\text{g}$  以上であることを特徴とする (7) 又は (8) 記載の画像形成方法。

50

3

【0017】本発明のトナーは、形状係数が1.01～1.50の範囲であり、さらにその標準偏差が0.1以下であることを特徴とするものである。さらに、本発明のトナーは体積平均粒径が2～8 $\mu$ mのトナーであることが望ましく、さらにBET値比表面積が5～100m<sup>2</sup>/gであることが望ましい。

【0018】本発明の形状係数は、下記算出式で求められるものである。

【0019】形状係数＝(周囲長)／(円相当周長)＝ $L / (2\pi\sqrt{A/\pi})$

ここにおいてLは周囲長、Aは粒子の投影面積を表す。

【0020】また、この形状係数はいわゆる画像解析装置を用いて求めることができる。具体的に使用される画像解析装置としては、SPICCA（日本アビオニクス社製）等を挙げることができる。この形状係数はトナー粒子50個の各々の形状係数を測定し、その算術平均を示すものである。標準偏差はこの50個のトナー粒子の形状係数のそれを示すものである。

【0021】また、形状係数は1.01～1.50、好ましくは1.05～1.30である。この形状係数がこの範囲よりも小さい場合には、形状が球状となり感光体に対する付着力が増加するため、クリーニング特性が低下する。一方、大きい場合には形状の不定形性が大きくなり、現像器などの攪拌によるストレスで変形を受けやすくなり、特に長期の使用に際しては現像性の変化を発生し、本発明の目的を達成する事が出来ない。

【0022】さらに、標準偏差は0.1以下、好ましくは0.08以下である。この標準偏差を越える場合には本発明の目的である弱帯電性トナーの抑制を防止することができない。この標準偏差の下限については、偏差のバラツキのため0を下限とするが、本発明においては現実的に0.0001である。

【0023】なお、BET比表面積は窒素吸着法の1点法で測定されるもので、具体的な測定装置としてはフローソープ2300（島津製作所）が挙げられる。本発明において望ましいBET比表面積は5～200m<sup>2</sup>/gであるが、さらに好ましくは7～100m<sup>2</sup>/gである。

【0024】体積平均粒径は2～8 $\mu$ mのものである。この粒径の測定は、レーザー光散乱方式の粒径測定器、具体的にはHELOS（シンパティック社製）や光散乱電気泳動粒径測定装置ELS-800（大塚電子工業社製）により測定される体積平均粒径を示す。

#### 【0025】①トナーの構成及び製造方法

本発明のトナーは少なくとも樹脂と着色剤を含有するものが好ましく、必要に応じて定着性改良剤である離型剤や荷電制御剤等を含有することもできる。さらに、いわゆる樹脂と着色剤から構成される着色粒子に対して無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加したものであってもよい。

4

【0026】以下本重合法に従って本発明のトナーの製造方法及びトナーの構成を説明する。

【0027】本発明のトナーは、例えば、必要な添加剤の乳化液を加えた液中にて単量体を乳化重合し、微粒の重合体粒子を製造し、その後、有機溶媒、凝集剤等を添加して会合する方法で製造することができ、特にこの方法では効率良く、本発明のトナーを製造する（以下、本重合法と称る）ことができる。

【0028】本発明のトナーを製造する方法は、特に上述の様に限定されるものではないが、好適には特開平5-265252号公報や特願平5-116672、特願平6-223953号に示す方法が使用される。すなわち、樹脂及び着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の濃度の凝集剤及び水に対して無限溶解する有機溶媒を使用して会合させ所望の重合体粒子を得る。さらに、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着することによって本発明の形状係数を有するものを調整することができる。

【0029】本発明のトナーをこの標準偏差内に形状係数を制御して製造する方法としては、重合体粒子を加熱融着する段階での温度制御及び温度分布を均一化することで標準偏差を制御することができる。

【0030】すなわち、重合体粒子が加熱融着される場合、個々の粒子に対する熱が均一にならない場合は、ある粒子は高い熱を受け、別な粒子は低い熱を受けることがある。この結果、粒子同士が熱融着する場合にその融着速度が変化してしまい、種々の形状が形成されることになってしまう。本発明者らは鋭意検討した結果、この温度分布を均一にすることで形状の分布を制御することができることを見いだすと共に、特定の形状係数、標準偏差を有するトナーが、前述した特異な効果を奏することを見いだし、本発明を完成するにいたった。さらに、昇温時に於ける温度分布を均一化することも効果的である。

【0031】具体的には、乳化された重合体粒子が分散されている水の温度分布を均一化することがよく、温度の分布幅を最大で5℃以下にすることがよい。この結果、均一な形状を形成することができる。

【0032】このためには、反応容器を加熱する際の反応装置内部の攪拌を均一にする方法、すなわち、多段の攪拌機構を採用する。また、加熱する際に加熱媒体と反応容器内部の温度差が10℃以下で加熱する方法がある。また、攪拌装置に加えて攪拌効率を高めるために、邪魔板を反応容器内部に設置することも有効に使用することができる。

【0033】本発明のトナーの製造に使用される単量体としては、具体的にはスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3,4-ジクロロスチ

レン、p-フェニルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル誘導体等の $\alpha$ -メチレン脂肪酸モノカルボン酸エステル類、エチレン、プロピレン・イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルピロリドン等のN-ビニル化合物、ビニルナフタレン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

【0034】また、単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせて用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等があげられる。

【0035】さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアク

リレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0036】これら単量体はラジカル重合開始剤を用いて樹脂とすることができる。この場合、懸濁重合法や溶液重合法では油溶性重合開始剤を用いることができる。この油溶性重合開始剤としてはアゾイソブチロニトリル、ラウリルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド等が使用できる。また、乳化重合法を用いる場合には水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸及びその塩、過酸化水素等を挙げることができる。

【0037】本発明のトナーと乳化重合法により製造する場合凝集剤を使用するが、その凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、一価の金属として例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属として例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類の金属塩、マンガン、銅等の二価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属の塩等があげられ、具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、安価亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を挙げるができる。これらは組み合わせて使用してもよい。

【0038】これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分及び分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学17、601(1960)日本高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度を変えて添加し、その分散液の $\zeta$ (ゼータ)電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0039】本発明のトナー製造時の凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、さらに好ましくは1.5倍以上添加することがよい。

【0040】無限溶解する溶媒とは、得られた微粒子の重合体分散液、すなわち水溶液に対して無限溶解する溶媒を示し、この溶媒は、本発明に於いては形成された重合体を溶解させないものが選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、t-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類をあげることができ

7

る。特に、エタノール、プロパノールが好ましい。

【0041】この無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体含有分散液に対して1～300体積%が好ましい。

【0042】本発明のトナーを形成するために用いる樹脂を形成する重合方法としては種々の方法を使用することができるが、特に好適な方法としては上述した乳化重合法が良い。

【0043】本発明のトナーには種々の着色剤を使用するが、これら着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、染料、顔料等を任意に使用することができ、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック、ランプブラック等が使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理する事により強磁性を示す合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫等のホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム等を用いる事ができる。染料としてはC. I. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. I. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. I. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。顔料としてはC. I. ピグメントレッド5、同48:1、同53:1、同57:1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、C. I. ピグメントオレンジ31、同43、C. I. ピグメントイエロー14、同17、同93、同94、同138、C. I. ピグメントグリーン7、C. I. ピグメントブルー15:3、同60等を用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね10～200nm程度が好ましい。

【0044】着色剤の添加方法としては、重合体自体を乳化重合法で調整し、ついで、凝集剤を添加することで凝集させる段階で添加し重合体に添加し着色する方法や、単量体を重合させる段階で着色剤を添加し、重合する方法等を使用することができる。なお、着色剤は重合体を調整する段階で添加する場合はラジカル重合性を阻害しない様に表面をカップリング剤等で処理して使用することが好ましい。

【0045】さらに、定着性改良剤としての低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝1500～9000）や低分子量ポリエチレン等を添加してもよい。また、荷電制御剤としてアゾ系金属錯体、4級アンモニウム塩等を用いてもよい。

8

【0046】また、流動性付与の観点から、無機微粒子、有機微粒子を重合して得られた着色粒子に添加してもよい。この場合、無機微粒子の使用が好ましく、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。本発明の重合体粒子（会合前）の粒径は、好ましくは0.05～1μmであるが、この範囲に限定されるものではない。

【0047】本発明のトナーは前述の重合体粒子自体を複数個会合させることで製造することができるものであるが、この場合、重合体粒子の分散液に対して攪拌下、凝集剤である金属塩を臨界凝集濃度以上の量を添加し、更に、水に無限溶解する溶媒（例えばイソプロピルアルコール）を添加、さらに重合体のガラス転移点温度以上に加熱処理することで得ることができる。

【0048】本発明のトナー自体の粒径は、任意であるが、小粒径のものが本発明の効果を呈しやすく、体積平均粒径で2～10μmのものが好ましく、特に2～8μmのものが好ましい。この粒径は、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。

【0049】本発明のトナーは、例えば磁性体を含むさせて一成分磁性トナーとして使用する場合、いわゆるキャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合、非磁性トナーを単独で使用する場合等が考えられ、いずれも好適に使用することができるが、本発明ではキャリアと混合して使用する二成分現像剤として使用するのが好ましい。

【0050】二成分現像剤を構成するキャリアとしては鉄、フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、あるいは磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で30～150μmが好ましい。また、被覆するための樹脂としては特に限定されるものではないが、例えばスチレン-アクリル樹脂をあげることができる。

【0051】なお、優れた樹脂としてはガラス転移点が20～90℃のものが好ましく、軟化点が80～220℃のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定されるものであり、軟化点は高化式フロースターで測定することができる。さらに、これら樹脂としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される分子量が数平均分子量（Mn）で1000～100000、重量平均分子量（Mw）で2000～1000000のものが好ましい。さらに、分子量分布として、Mw/Mnが1.5～100、特に1.8～70のものが好ましい。

## ②画像形成方法の構成

本発明のトナーが使用できる現像方式としては特に限定



されず、接触現像方式あるいは非接触現像方式等に好適に使用することができる。特に本発明のトナーは、高い帯電立ち上がり性を有しており、非接触現像方法に有用である。すなわち、非接触現像方法では現像電界の変化が大きいことから、微少な帯電の変化が大きく現像自体に作用する。このため、トナーの帯電量の変化に対して大きな変動をしてしまう。しかし、本発明のトナーは帯電立ち上がり性が高いことから、帯電量の変化が少なく、安定した帯電量を確保することができるため、非接触現像方法でも安定した画像を長期に亘って形成することができる。

【0052】接触方式の現像としては、本発明のトナーを有する現像剤の層厚は現像領域に於いて0.1~8mm、特に、0.4~5mmであることが好ましい。また、感光体と現像剤担持体との間隙は、0.15~7mm、特に、0.2~4mmであることが好ましい。

【0053】また、非接触現像方式としては、現像剤担持体上に形成された現像剤層と感光体とが接触しないものであり、この現像方式を構成するために現像剤層は薄層で形成されることが好ましい。従って、この方法は現像剤担持体表面の現像領域で20~500 $\mu$ mの現像剤層を形成させ、感光体と現像剤担持体との間隙が該現像剤層よりも大きい間隙を有するようにする。この薄層形成には磁気の力を使用する磁性ブレードや現像剤担持体表面に現像剤層規制棒を押圧する方式等で形成される。さらに、ウレタンブレードや磷青銅板等を現像剤担持体表面に接触させ現像剤層を規制する方法もある。押圧規制部材の押圧力としては1~15gf/mmが好適である。押圧力が小さい場合には規制力が不足するために搬送が不安定になりやすく、一方、押圧力が大きい場合には現像剤に対するストレスが大きくなるため、現像剤の耐久性が低下しやすい。より好ましい範囲は3~10gf/mmである。

【0054】さらに、現像に際して現像バイアスを付加する場合、直流成分のみ付与する方式でも良いし、交流バイアスを印加する方式のいずれでも良い。

【0055】現像剤担持体の大きさとしては直径が10~40mmのものが好適である。直径が小さい場合には現像剤の混合が不足し、トナーに対して十分な帯電付与を行うに十分な混合を確保することが困難となり、直径が大きい場合には現像剤に対する遠心力が大きくなり、トナーの飛散の問題を発生しやすい。

【0056】以下、非接触現像方式の一例を図1を用いて説明する。

【0057】図1は、本発明の画像形成方法に好適に使用できる非接触現像方式の現像部の概略図であり、1は感光体、2は現像剤担持体、3は本発明のトナーを含有する二成分現像剤、4は現像剤層規制部材、5は現像領域、6は現像剤層、7は交番電界を形成するための電源である。

【0058】本発明のトナーを含有する二成分現像剤はその内部に磁石2Bを有する現像剤担持体2上に磁気力により担持され、現像スリーブ2Aの移動により現像領域5に搬送される。この搬送に際して、現像剤層6は現像剤層規制部材4により、現像領域5に於いて、感光体1と接触することがないようにその厚さが規制される。

【0059】現像領域5の最小間隙(Dsd)はその領域に搬送される現像剤層6の厚さ(好ましくは20~500 $\mu$ m)より大きく、例えば100~1000 $\mu$ m程度である。交番電界を形成するための電源7は、周波数1~10kHz、絶対値で電圧0.1~3kVp-pの交流が好ましい。電源7には必要に応じて直流を交流に直列に加えた構成であってもよい。直流電圧としては100~800Vが好ましい。

【0060】本発明のトナーをカラー画像形成方式へ適用する場合、感光体上へ単色の画像を形成しつつ逐次画像支持体へ転写する方式(これを逐次転写方式とし、図2に示す)、あるいは感光体上に複数回単色画像を現像しカラー画像を形成した後に、一括して画像支持体へ転写する方式(これを一括転写方式とし、図3に示す)等の方式があげられる。

【0061】本発明に於いて使用される現像剤担持体としては、担持体内部に磁石を内蔵したものが用いられ、現像剤担持体表面を構成するものとしては、アルミニウムや表面を酸化処理したアルミニウムあるいはステンレス製のものが用いられる。

【0062】上述した各種方式で感光体上に形成されたトナー像は、転写工程により普通紙等の転写材に転写される。転写方式としては特に限定されず、いわゆるコロナ転写方式やローラー転写方式等種々の方式を採用することができる。

【0063】トナー像を転写材に転写した後、感光体上に残留したトナーはクリーニングにより除去され、感光体は次のプロセスに繰り返し使用される。

【0064】図2、3中、11は帯電器、12は現像器、13はクリーニングユニット、14は感光体ドラム、15は転写ドラム、16は搬送ユニット、17は吸着極、18は転写極、19は剥離極、20は除電極をそれぞれ示している。

【0065】図2によって逐次転写方式のプロセスを説明すると、画像形成は、導電性基体上に静電潜像を形成する光半導体を有する積層型有機感光体ドラム14の周面に近接してコロナ放電によって感光体ドラム4面に電荷を付与する帯電器11、単色の現像剤を収納した現像器を複数配列した現像ユニット12、感光体ドラム14上に残留したトナーを清掃するクリーニングユニット13を配置してある。他方、導電性基体、導電性弾性体層及び絶縁層からなる転写ドラム15側には、転写ドラム15に転写材を供給する搬送ユニット16が配置され、この搬送ユニット16から供給された転写材はコロナ放

電による吸着極17の作用により転写ドラム15表面に静電吸着されて、転写部における転写極18によって感光体ドラム14の単色トナー像を転写材上に転写する。

【0066】次に、転写材上の残留電荷は除電器20によって除かれ、転写材は転写部に再度搬送され、異なる色のトナーにより現像された感光体ドラム14のトナー像を重ねて転写し、これを数回繰り返して多色画像を転写材の表面に形成し、この転写材を剥離部に転送し、剥離極によって転写ドラム15の電荷を除電し、転写材を転写ドラムから剥離して排出する。この転写材を後述の定着装置にて定着することで多色画像を形成する。

【0067】図3の一括転写方式における画像形成は、転写ドラムへの1色毎の転写を行わず、感光体ドラム上に多色のトナーを重ね合わせ（この場合はクリーニングユニット13、転写極18は作動させない）最後に転写ユニット21により転写材上に1度に転写する他は上記と同様である。

【0068】なお、上記評価に於いて、感光体の帯電は負帯電であり、露光は画像に応じて半導体レーザーにより行われ、現像は露光部に対して行われる反転現像方式を使用した。本発明に於いてクリーニングする機構に関しては特に限定されず、ブレードクリーニング方式、磁気ブラシクリーニング方式、ファークラスクリーニング方式などの公知のクリーニング機構を任意に使用することができる。これらクリーニング機構として、好適なものはいわゆるクリーニングブレードを用いたブレードクリーニング方式である。

【0069】この構成としては、図4、5に記載される構成のいずれも使用することができる。図4、5に於いてはホルダー33にクリーニングブレード31を保持する構成である。又、感光体は1である。ホルダーと感光体が形成する角度は図4、5いずれでも図に示した $\theta_1$ が $10 \sim 90^\circ$ 、好ましくは $15 \sim 75^\circ$ である。クリーニングブレード自体を構成する材料としては、シリコーンゴム、ウレタンゴムなどの弾性体を使用することができる。この場合、ゴム硬度が $30 \sim 90^\circ$ のものがよい。厚みは $1.5 \sim 5 \text{ mm}$ 、ホルダー部外の長さは $5 \sim 20 \text{ mm}$ がよい。感光体に対する圧接力は $5 \sim 50 \text{ gf/mm}$ が好適である。

## 【0070】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。

## 【0071】着色粒子製造例その1

カーボンブラック（リーガル330R：キャボット社製）をアルミニウムカップリング剤（プレナクトA1-M：味の素社製）で処理したもの $10.67 \text{ g}$ をドデシル硫酸ナトリウム $4.92 \text{ g}$ を $120 \text{ ml}$ の純水に溶解した溶液に添加し、攪拌しつつ超音波を付与することによりカーボンブラックの水分散液を調整した。また、低分子量ポリプロピレン（数平均分子量 $=3200$ ）を熱を加えながら水中に界面活性剤により乳化させた固形分濃度が $20$ 重量%の乳化分散液を調製した。上記カーボンブラックの分散液に低分子量ポリプロピレン乳化分散液 $43 \text{ g}$ を混合し、さらに、スチレンモノマー $98.1 \text{ g}$ 、 $n$ -ブチルアクリレートモノマー $18.4 \text{ g}$ 、メタクリル酸モノマー $6.1 \text{ g}$ 、 $t$ -ドデシルメルカプタン $3.3 \text{ g}$ 、脱気済み純水 $850 \text{ ml}$ を添加した後に、窒素気流下攪拌を行いながら $70^\circ\text{C}$ まで昇温した。ついで、過硫酸カリウム $4.1 \text{ g}$ を溶解した純水 $200 \text{ ml}$ を加え、 $70^\circ\text{C}$ にて6時間反応させた。得られたカーボンブラック含有着色粒子分散液を「分散液1」とする。なお、このものの一次粒子径を下記表1に示す。測定は光散乱電気泳動粒径測定装置ELS-800（大塚電子工業社製）を用いて実施した。

【0072】この「分散液1」 $600 \text{ ml}$ に対して $2.7$ モル%の塩化カリウム水溶液を $160 \text{ ml}$ 添加し、さらにイソプロピルアルコール $94 \text{ ml}$ 及びポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル（エチレンオキサイド平均重合度は $10$ である） $5.4 \text{ g}$ を溶解した純水 $40 \text{ ml}$ を添加した。その後、攪拌機構を複数装着し、さらに温度センサーを液表面、下部、側面に設置し、攪拌条件を変化させて $75^\circ\text{C}$ まで昇温し、6時間反応させた。ついで反応終了後、反応液を濾過、水洗を行い、乾燥し本発明の着色粒子を得た。下記表1に会合条件についても記載した。

## 【0073】

【表1】

着色粒子番号	攪拌装置個数	昇温時の温度差		備 考
		内部の最大温度と最低温度の差	外温と内温の差（*）	
着色粒子1	2個	$4^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}$	徐々に加熱
着色粒子2	2個	$2^\circ\text{C}$	$8^\circ\text{C}$	徐々に加熱
着色粒子3	1個+邪魔板	$1^\circ\text{C}$	$6^\circ\text{C}$	徐々に加熱
比較用着色粒子1	1個	$10^\circ\text{C}$	$10^\circ\text{C}$	高温の外部媒体使用

（\* 外温と内温の差とは、加熱する際の外部媒体温度と内部の最低温度の差を示し、特に昇温時の最大温度差をここに示した。）

13

【0074】なお、着色粒子3の製造では、攪拌と同時に攪拌装置内部に邪魔板を設置し、攪拌効率を向上させた。

#### 【0075】着色粒子製造例その2

着色粒子3及び比較用着色粒子1において、表面処理されたカーボンブラックの代わりにC. I. Pigment Blue 15:3を用いた他は同様にして本発明の着色粒子を得た。なお、ここで得られた分散液を「分散液2」とし、着色粒子を「着色粒子4」及び「比較用着色粒子2」とする。

#### 【0076】着色粒子製造例その3

着色粒子3及び比較用着色粒子1において、表面処理されたカーボンブラックの代わりにC. I. Pigment Red 122を用いた他は同様にして本発明の着色粒子を得た。なお、ここで得られた分散液を「分散液3」とし、着色粒子を「着色粒子5」及び「比較用着色粒子3」とする。

#### 【0077】着色粒子製造例その4

着色粒子3及び比較用着色粒子1において、表面処理されたカーボンブラックの代わりにC. I. Pigment Yellow 17を用いた他は同様にして本発明の着色粒子を得た。なお、ここで得られた分散液を「分散液4」とし、着色粒子を「着色粒子6」及び「比較用着色粒子4」とする。

(トナー)

サンプル	体積平均粒径 μm	BET値	形状係数	形状係数 標準偏差
トナー1	5.60	22.1	1.13	0.06
トナー2	5.32	20.4	1.22	0.07
トナー3	5.21	24.6	1.29	0.03
トナー4	5.56	28.7	1.32	0.03
トナー5	6.23	15.6	1.31	0.04
トナー6	8.44	18.9	1.29	0.05
比較用トナー1	5.91	3.21	1.13	0.17
比較用トナー2	6.01	3.29	1.30	0.15
比較用トナー3	5.82	3.93	1.29	0.18
比較用トナー4	5.92	3.87	1.23	0.19

【0082】なお、評価は上記トナーをスチレン-アクリル樹脂で被覆した体積平均粒径が50μmフェライトキャリアと混合し、トナー濃度が7重量%の現像剤を調整して使用した。なお、上記「トナー1」～「トナー6」及び「比較用トナー1」～「比較用トナー4」に対応する現像剤を「現像剤1」～「現像剤6」及び「比較用現像剤1」～「比較用現像剤4」とする。

【0083】評価は、非接触現像方式で基本的には図3の構成を有するコニカ社製カラー複写機Konica 9

14

#### 【0078】トナー製造例

上記「着色粒子1」～「着色粒子6」及び「比較用着色粒子1」～「比較用着色粒子4」に対して疎水性シリカ（一次平均粒径=12nm）を1重量%添加し、トナーを得た。これらを「トナー1」～「トナー6」及び「比較用トナー1」～「比較用トナー4」とする。

#### 【0079】評価

以上の「分散液1」～「分散液4」、「着色粒子1」～「着色粒子6」、「比較用着色粒子1」～「比較用着色粒子4」、「トナー1」～「トナー6」及び「比較用トナー1」～「比較用トナー4」に関して各種物性を下記表に示す。

#### 【0080】

##### 【表2】

(分散液)

サンプル	数平均一次粒径
分散液1	0.18μm
分散液2	0.25μm
分散液3	0.32μm
分散液4	0.48μm

#### 【0081】

##### 【表3】

028を改造して使用した。条件は下記に示す条件である。感光体としては積層型有機感光体を使用した。

【0084】感光体表面電位=-550V

DCバイアス = -250V

ACバイアス =  $V_{p-p}$  : -50~-450V

交番電界周波数=1800Hz

Dsd = 300μm

押圧規制力 = 10gf/mm

押圧規制棒 = SUS416（磁性ステンレス製）／

15

直径 3 mm

現像剤層厚 = 150 μm

現像スリーブ = 20 mm

なお、現像剤は「現像剤 1」と「現像剤 4」～「現像剤 6」及び「比較用現像剤 1」～「比較用現像剤 4」を組み合わせてカラー現像剤として使用した。評価方法はフルカラーで画素率が 4.5% の画像を用い、高温高湿環境（33℃/80%RH）にて実写を実施した。実写は 30000 枚の実写を行い、初期と 30000 枚実写後のカブリ濃度を紙の反射濃度を 0 とした相対反射濃度で測定した。なお、濃度計はマクベス社製 RD-918 を使用した。

【0085】評価結果を下記表に示す。

【0086】

【表 4】

現 像 剤	カブリ濃度推移	
	初 期	30000枚印字後
現像剤 1 / 4 / 5 / 6	0.000	0.004
現像剤 2 / 4 / 5 / 6	0.000	0.003
現像剤 3 / 4 / 5 / 6	0.000	0.003
比較用現像剤 1 / 2 / 3 / 4	0.000	0.019

【0087】以上の結果に示すように、本発明の現像剤は帯電性が安定しているため、長期に亘ってカブリの発生しない安定した画像を形成することができる。

【0088】形状係数 1.005 標準偏差 0.07 のトナーを作製し、同様なテストを行ったが、クリーニング性が低下し、クリーニング不良が発生した。

【0089】

【発明の効果】本発明により、小粒径化した場合でも弱

16

帯電のトナーの発生が少なく、かつ帯電過多となるトナーの発生が少なく、安定した帯電性能を有する静電荷潜像現像用トナーを提供することが出来る。又、長期に亘って使用してもカブリの発生のない、静電荷潜像現像用トナー及び現像剤を提供することが出来る。

【0090】更に本発明により、上記トナー及び現像剤を好適に使用することのできる画像形成方法を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明に係わる非接触現像方式の一例を示す概要図。

【図 2】本発明に係わる画像形成装置の一例を示す概要図。

【図 3】本発明に係わる画像形成装置の別の一例を示す概要図。

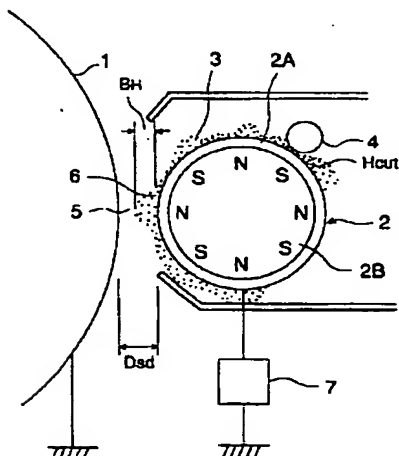
【図 4】本発明に係わるブレードクリーニングを説明する概要図。

【図 5】本発明に係わるブレードクリーニングを説明する概要図。

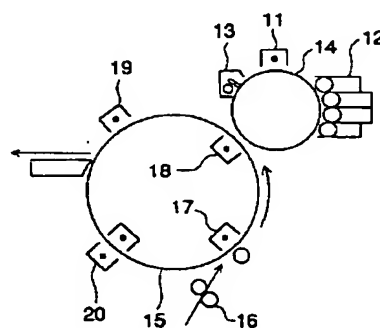
20 【符号の説明】

- 11 帯電器
- 12 現像器
- 13 クリーニングユニット
- 14 感光体ドラム
- 15 転写ドラム
- 16 搬送ユニット
- 17 吸着極
- 18 転写極
- 19 剥離極
- 20 除電極

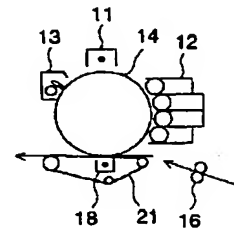
【図 1】



【図 2】

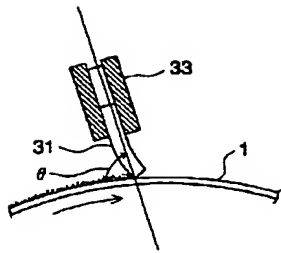


【図 3】



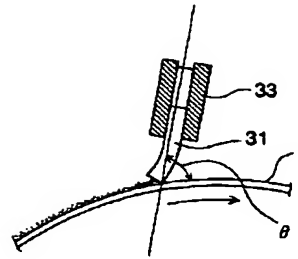
17

【図 4】



18

【図 5】




---

 フロントページの続き

(72)発明者 西森 芳樹  
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
 社内

(72)発明者 菊地 智江  
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
 社内

20

(72)発明者 神山 幹夫  
 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会  
 社内